

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-11095

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)1月16日

D 21 H 17/37  
C 08 F 220/56  
// C 08 F 220/34  
220/60

MNC  
MMR  
MNH

7242-4 J  
7242-4 J  
7242-4 J  
9158-3 B

D 21 H 3/38 1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 製紙用添加剤の製造方法

⑯ 特 願 平2-108771

⑰ 出 願 平2(1990)4月26日

⑱ 発 明 者 土 岐 宏 俊 神奈川県横浜市栄区飯島町2882番地  
⑱ 発 明 者 松 原 次 男 神奈川県横浜市栄区中野町1071-2番地  
⑱ 発 明 者 淀 谷 隆 神奈川県横浜市栄区飯島町2882番地  
⑱ 発 明 者 鈴 木 拓 也 北海道砂川市東四条南12丁目3-4-22  
⑱ 発 明 者 中 条 近 良 岩手県和賀郡東和賀郡町立川目2-1-31  
⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

製紙用添加剤の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1) 全構成モノマーの総モル和に対し、

a) アクリルアミドおよび/またはメタアクリル  
アミド 50~99.49モル%と、b) 水溶性カチオンモノマーおよび/またはそれ  
らの塩類 0.5~20モル%と、c) 架橋性モノマー 0.01~1モル%  
を必須のモノマー構成成分とし、

全構成モノマーの総重量和に対し、

d) 銅イオン 0.01~3ppmの存在下で  
重合反応を行うことを特徴として得られる水溶性  
ポリマーからなる製紙用添加剤の製造方法

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は製紙用添加剤の製造方法に関する。さ  
らに詳しくは、抄紙する際のパルプスラリーのp  
H(以下、抄紙pHと略す)の変動に対して、性

能変動が少なく、高い紙力増強効果を与える製紙  
用添加剤の製造方法を提供するものである。

[従来の技術]

従来から、製紙工程において、紙の品質を高め  
るため種々の製紙用添加剤が用いられている。と  
りわけ、紙の強度を向上せしめる性能を有する紙  
力増強剤は特に重要な薬品として製紙に不可欠で  
ある。

紙力増強剤としては、酸化澱粉、 $\alpha$ 化澱粉、カ  
チオン化澱粉、ジアルデヒド澱粉等の澱粉類、ポ  
リアミドポリアミンのエピクロロヒドリン変性物  
尿素ホルムアルデヒド樹脂およびアクリルアミド  
を主成分とするアクリルアミド系ポリマー(以下  
アクリルアミド系ポリマーと略す)などが目的に  
応じ、使用されているが、なかでもアクリルアミ  
ド系ポリマーはその合成上の利点、性能、使用上  
の扱い易さ等から最も広く一般的に使用されてい  
る。

これまでに知られているアクリルアミド系ポリ  
マーからなる紙力増強剤としては、アニオン性の

ポリアクリルアミド、あるいはマンニッヒ反応、ホフマン反応によって変性して得た両性のポリアクリルアミド、またはカチオン性のモノマーを共重合することによって得られるカチオン性あるいは両性のポリアクリルアミド等がある。

これらアクリルアミド系ポリマーからなる紙力増強剤は抄紙系中でバルブスラリーに添加されることにより、紙力増強効果のみならず、ろ水向上効果、填料等の歩留まり向上効果などが、その単独および組み合わせによる使用により同時に発現される。しかし、最近の製紙プロセスにおける、古紙使用比率の増大、排水規制等による白水のクローズ度化率の上昇、抄紙pHの中性領域化などの抄紙条件の悪化により、本来、紙力増強剤の有している諸性能が十分に発揮されにくくなっている現状にある。したがって、このような原料事情の悪化、抄紙系中の交雑物量および抄紙pHの変動に対して効果が高く、かつ性能変動の小さい紙力増強剤の開発の要望は極めて大きい。

これらの要求を満たすアクリルアミド系ポリマ

ーとして、カチオン性のモノマーを共重合することによって得られるカチオン性あるいは両性のポリアクリルアミドが有効であり、中でも特開昭63-50597、特開平2-8207、特開平2-61197、特開平2-17997などのように架橋性モノマーを導入したアクリルアミド系ポリマーがとくに有効であることが提案されている。

これら、アクリルアミド系ポリマーはポリマー鎖中に架橋構造を導入することにより、水中においてポリマーに有効な広がりをもたせ諸性能の向上を計るものであるが、その製造方法、特に重合方法については、重合開始剤として過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムなどの還元剤を組み合わせた形の通常のレドックス重合系、あるいは、それらとイソプロピルアルコール、アリルアルコール等の連鎖移動剤との組み合わせ使用など、従来の直鎖上ポリマーの技術範疇をでておらず、その結果、得られるアクリルアミド系ポリマーの製紙用添加剤としての性能にも自ずと限界があった。

[発明が解決しようとする課題]

本発明は紙力効果が高く、さらに抄紙pHの変動に対して効果の変動が小さく、また、バルブスラリー中に存在する溶解成分に対して効果の変動が小さい製紙用添加剤を提供するのに関し、架橋性モノマーを導入したアクリルアミド系ポリマーの製紙用添加剤としての諸性能を向上せしめる製造方法を提供するものである。

[課題を解決するための手段]

本発明者らは架橋性モノマーを導入したアクリルアミド系ポリマーの製紙用添加剤としての諸性能を向上せしめることを目的とし、鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、全構成モノマーの総モル和に対し、アクリルアミドおよび/またはメタアクリルアミド50~99.49モル%と、b) 水溶性カチオンモノマーおよび/またはそれらの塩類0.5~20モル%と、c) 架橋性モノマー0.01~1モル%を必須のモノマー構成成分とし、全構成モノマーの総重量和に対し、d) 銅イオン0.01~3ppmの存在下で重合反応を行うことを特徴として得られる

水溶性ポリマーからなる製紙用添加剤の製造方法である。

本発明において、上記a) 成分であるアクリルアミドまたはメタアクリルアミドはそれぞれ単独で使用しても、併用で使用しても良いが、経済性の点からアクリルアミドが好ましい。

上記b) 水溶性カチオンモノマーおよび/またはそれらの塩類としては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等の3級アミノ基を有するビニルモノマー、または、それらの塩酸、硫酸もしくは酢酸などの無機酸ないしは有機酸の塩類、あるいは該3級アミノ基を有するビニルモノマーとメチルクロライド、メチルプロマイド等のアルキルハライド、ベンジルクロライド、ベンジルプロマイド等のアリールアルキルハライド、ジ

メチル硫酸、エピクロロヒドリン等の4級化剤との反応によって得られる第4級アンモニウム塩を含有するビニルモノマー、さらには、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド等のアリル基を有するカチオン性モノマーも例示することができる。これらモノマーは2種以上併用しても良い。

また、上記c) 架橋性モノマーとしてはメチレンビス(メタ)アクリルアミド、ヘキサメチレンビス(メタ)アクリルアミド等のビス(メタ)アクリルアミド類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート類、アジピン酸ジビニル、セバシン酸ジビニル等のジビニルエステル類およびジビニルベンゼン等によって代表される二重結合を2つ有するモノマー、トリメチロールプロパントリアクリレート、N,N-ジアリルアクリルアミドなどで代表される二重結合を3つ有するモノマー、あるいはメチロール(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、N-メトキシメチル(メタ)アクリ

ルアミド、N-メトキシブチル(メタ)アクリルアミド等の反応性官能基を有するビニルモノマー等を使用することができる。これらモノマーを2種以上併用使用してもよい。

上記a)~c)で示されるモノマー成分の含有量は、全構成モノマーの総モル和に対しa)が50~99.49モル%、b)が0.5~20モル%、c)が0.01~1モル%であり、好ましくは、a)が55~98.98モル%、b)が1~15モル%、c)が0.02~0.8モル%である。

さらに、上記a)~c)のモノマーの他に、これらモノマーと共重合可能な任意のアニオン性もしくはノニオン性モノマーを導入することができる。

導入可能なアニオン性モノマーの例としてアクリル酸、メタクリル酸等のモノカルボン酸類、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸類およびアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸などのスルホン酸類等が例示できる。

導入可能なノニオン性モノマーの例としては、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、各種のメトキシポリエチレングリコール等の(メタ)アクリレート誘導体等が例示できる。

上記a)~c)のモノマー、および必要に応じてこれらモノマーと共重合可能な任意のアニオン性もしくはノニオン性モノマーを共重合せしめる際に必要なd)銅イオンは、重合反応が行われる際にイオンとして存在していさえすれば良く、重合系中に導入される銅化合物の種類については特に同わない。また、銅イオンの価数についても、1価2価どちらでも良い。

銅化合物について具体的に例示すると塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅、ヨウ化第一銅、硫酸銅、硝酸銅、炭酸銅などの無機の銅塩、ギ酸銅、酢酸銅、クエン酸銅、オレイン酸銅、ナフテン酸銅などの銅の有機酸塩などがあげられる。これらは、一種類のみで、あるいは二種

類以上混合して使用することも可能である。

重合系中に導入されるd)銅イオンの量は、通常、全構成モノマーの総重量和に対し、0.01~3ppmであるが、好ましくは0.02~2ppmであり、さらに好ましくは0.05~1ppmである。0.01ppm以下では期待される効果に乏しく、3ppm以上では所望の重合水溶液を得ることが出来なくなり不都合である。

次に、上記したモノマーを銅イオン存在下で重合してアクリルアミド系ポリマーを製造するのであるが、重合方法としてはラジカル重合が好ましい。

重合溶媒としては水、アルコール、ジメチルホルムアミド等の極性溶媒が使用可能であるが、経済性等から水溶性重合が望ましい。その時のモノマー濃度は2~30重量%、好ましくは5~30mol%である。

重合開始剤としては重合溶媒に溶解するものであれば特に制限はない。具体的には、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリ、過酸化水素、tert-

ブチルパーオキサイト等があげられる。この場合、単独でも使用できるが、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、あるいは、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン等の有機アミン、さらにはアルドース、ケトース等の還元糖などの還元剤と組み合わせて、レドックス系重合開始剤として使うことが好ましい。また、アゾ化合物も使用可能であり、具体的にはアゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-アミジノプロパン塩酸塩、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、4, 4'-アゾビス-4-シアノバレイン酸およびその塩等を例示することができる。

これらの開始剤は2種類以上併用することも可能である。また、開始剤に加えて、必要に応じ、イソプロピルアルコール、アリルアルコール等の連鎖移動剤も適宜使用することができる。

開始剤の添加量はモノマー総重量和に対して0.01~10重量%、好ましくは、0.02~8重量%である。レドックス系重合開始剤として使用する場合は、還元剤の添加量は開始剤に対し、モ

リマーは一部三次元構造をとり、架橋構造のない従来の比較的直鎖状であるポリマーと比較して、抄紙系中におけるポリマーの有効容積が大きく、また、ポリマーのバルブ吸着後の繊維間接触面積が増加することにより、高い紙力増強作用と製紙に関わる諸要件を大幅に向上させると推定される。

さらに、重合系中に銅イオンを添加する事により、ポリマーの架橋密度が最適化され、かつ、より均一な有効容積を有する部分架橋ポリマーが合成されるものと推察される。したがって、従来知られている方法で合成された部分架橋ポリマーと比較して一段と諸性能が向上するものと推察される。

#### [実施例]

次に、本発明を実施例および応用実施例において具体的に説明するが、本発明は以下の実施例および応用実施例に必ずしも限定されるものではない。尚%およびppmとあるのは特に限定のない限りすべて重量%および重量ppmである。

#### 実施例 1

ル基準で0.1~100%であることが好ましい。

重合温度は単一重合開始剤の場合には、概ね30~90℃であり、レドックス系重合開始剤の場合にはより低く概ね5~50℃である。また、重合中、同一温度に保つ必要はなく、重合の進行に伴い適宜変えてよく、一般に重合の進行に伴い発生する重合熱により昇温する。その時の重合器中の雰囲気は特に限定はないが、重合を速やかに行わせるには窒素ガスのような不活性ガスで置換したほうがよい。

重合時間は特に限定はないが、概ね1~20時間である。

#### [作用]

このようにして得られた本発明の製紙用添加剤はバルブスラリー中に添加され、吸着することにより、広いpH領域で、高い紙力増強作用と製紙に関わる諸要件を大幅に向上させる。

その理由は必ずしも明らかではないが、以下の様に考えられる。

架橋性モノマーを導入したアクリルアミド系ポ

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコにアクリルアミド67.36g、ジメチルアミノエチルメタクリレート7.85g、メチレンビスアクリルアミド0.154gおよび1ppm CuSO<sub>4</sub>水溶液をCuイオンとして対モノマー0.2ppmとなるよう仕込み、水を加え全量を490.0gとし、10%硫酸にてpH4.5に調整した。しかるのち、窒素ガスを吹き込みながら、内温を45℃に昇温させた。攪拌しながら、過硫酸アンモニウム0.22g、亜硫酸水素ナトリウム0.10gを投入して重合を開始した。その後、85℃で保温し、重合開始後、3時間後に水を投入し、pH調整を行い、重合を完了させたところ、安定なポリマーA-1を得た。

また、それぞれ、1ppm CuSO<sub>4</sub>水溶液をCuイオンとして対モノマー0.5ppm、1.0ppmとなるよう仕込み、また、それに応じて重合開始剤の量をかえた以外は上記と同様の操作を行い、ポリマーA-2、A-3を得た。

ポリマーA-1~3の性状は以下の実施例2~4、比較例1~4で得られたポリマーと共に表1

にまとめて示した。

#### 比較例 1

1ppm CuSO<sub>4</sub>水溶液を加えず、また、それに対応して重合開始剤の量をかえた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、ポリマー a-1 を得た。

1ppm CuSO<sub>4</sub>水溶液およびメチレンビスアクリルアミドを加えず、また、それに対応して重合開始剤の量をかえた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、ポリマー a-2 を得た。

#### 実施例 2

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコにアクリルアミド65.25g、メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド14.2g、イタコン酸3.9g、メチレンビスアクリルアミド0.154gおよび1ppm CuSO<sub>4</sub>水溶液をCuイオンとして対モノマー0.2ppmとなるよう仕込み、水を加え全量を490.0gとし、20%NaOHにてpH4.5に調整した。しかるのち、窒素ガスを吹き込みながら、内温を45℃に昇温させた。攪拌しながら、過硫酸アンモニウム0.29g、

1ppm CuSO<sub>4</sub>水溶液を加えず、また、それに対応して重合開始剤の量をかえた以外は実施例 3 および 4 と同様の操作を行い、ポリマー c-1 および d-1 を得た。

#### 応用例 1 および比較応用例 1

CSF450mlに叩解した段ボール古紙の1%バルブスラリーに硫酸バンドを加えてpHを3水準に調整した。硫酸バンドを1%バルブスラリーのバルブに対して0.5%、1%、2%添加したもののpHがそれぞれ6.6、5.5、4.8であった。この、それぞれの1%バルブスラリーに実施例 1 で製造したポリマーすなわち製紙用添加剤と比較例 1 で製造したポリマーすなわち製紙用添加剤をバルブに対してそれぞれ、固形分で0.5%になるように添加した。これらのバルブスラリーをタッピースタンドシートマシンにより坪量150g/m<sup>2</sup>の紙に抄造し、JIS-P-8112により破裂強度を、JIS-P-8126により圧縮強度を、熊谷理機工業(株)のインターナルボンデスターでZ軸強度を測定した。その結果を表

亜硫酸水素ナトリウム0.13gを投入して重合を開始した。その後、85℃で保温し、重合開始後、3時間後に水を投入し、pH調整を行い、重合を完了させたところ、安定なポリマーB-1を得た。

また、それぞれ、1ppm CuSO<sub>4</sub>水溶液をCuイオンとして対モノマー0.5ppm、1.0ppmとなるよう仕込み、また、それに応じて重合開始剤の量をかえた以外は上記と同様の操作を行い、ポリマーB-2、B-3を得た。

#### 比較例 2

1ppm CuSO<sub>4</sub>水溶液を加えず、また、それに対応して重合開始剤の量をかえた以外は実施例 2 と同様の操作を行い、ポリマー b-1 を得た。

#### 実施例 3 および 4

表 1 に示したように、Cuイオン量を対モノマー0.5ppmとし、それぞれ、モノマー組成を変え、それに応じてpH調整剤量、重合開始剤量を変えた以外は実施例 1 および 2 と同様の操作を行い、ポリマーC-1 および D-1 を得た。

#### 比較例 3 および 4

2に示す。尚、ブランクは硫酸バンドおよび製紙用添加剤を添加していないことを示す。

#### 応用例 2～4 および比較応用例 2～4

バルブスラリーに添加した製紙用添加剤を、実施例 2～4 で製造した製紙用添加剤または比較例 2～4 で製造した製紙用添加剤に変更した以外は応用例 1 および比較応用例 1 と同様である。結果を表 3 および表 4 に示した。

#### 応用例 5 および比較応用例 5

CSF450mlに叩解した段ボール古紙の1%バルブスラリーに硫酸バンドを加えてpHを5.5に調整した。この1%バルブスラリーに対して硫酸ナトリウムを0、2000、4000ppm添加したところ、それぞれの1%バルブスラリーの電気伝導度は0.18、2.63、5.09mS/cmであった。このそれぞれの1%バルブスラリーに実施例 1 で製造した製紙用添加剤と比較例 1 で製造した製紙用添加剤をバルブに対してそれぞれ、固形分で0.5%になるように添加した。これらのバルブスラリーをタッピースタンドシートマシンにより坪量150g/

m<sup>2</sup> の紙に抄造し、JIS-P-8112により  
破裂強度を、JIS-P-8126により圧縮強  
度を、熊谷理機工業(株)のインターナルボンド  
テスターでZ軸強度を測定した。その結果を表5  
に示す。尚、ブランクは硫酸バンド、硫酸ナトリ  
ウムおよび製紙用添加剤を添加していないことを  
示す。

応用例6～8および比較応用例6～8

バルブスラリーに添加した製紙用添加剤を、実  
施例2～4で製造した製紙用添加剤または比較例  
2～4で製造した製紙用添加剤に変更した以外は  
応用例5および比較応用例5と同様である。結果  
を表6および表7に示した。

表 1

|      | 製紙用<br>添加剤 | 組成 モル%                       | Cuイ<br>オンDDM | 粘度<br>cPS/25℃ | pH  | 固形分<br>% |
|------|------------|------------------------------|--------------|---------------|-----|----------|
| 実施例1 | A-1        | AM94.9 DM5 MBA0.1            | 0.2          | 5350          | 4.3 | 15.3     |
|      | A-2        | 同上                           | 0.5          | 5230          | 4.5 | 15.4     |
|      | A-3        | 同上                           | 1.0          | 4860          | 4.5 | 15.3     |
| 比較例1 | a-1        | 同上                           | 0            | 5550          | 4.4 | 15.1     |
|      | a-2        | AM55 DM5                     | 0            | 5220          | 4.4 | 15.4     |
| 実施例2 | B-1        | AM91.9 DMBq5 IA3 MBA0.1      | 0.2          | 4770          | 4.5 | 15.4     |
|      | B-2        | 同上                           | 0.5          | 5320          | 4.5 | 15.4     |
|      | B-3        | 同上                           | 1.0          | 5000          | 4.4 | 15.5     |
| 比較例2 | b-1        | 同上                           | 0            | 4970          | 4.5 | 15.2     |
| 実施例3 | C-1        | AM89.85 DMBq5 AA5 EGDMA 0.15 | 0.5          | 5160          | 4.3 | 15.2     |
|      | c-1        | 同上                           | 0            | 5380          | 4.4 | 15.4     |
| 実施例4 | D-1        | AM84.85 DMq5 AN10 EGDMA 0.15 | 0.5          | 4920          | 4.5 | 15.3     |
|      | d-1        | 同上                           | 0            | 4990          | 4.6 | 15.5     |

AM: アクリルアミド、DM: ジメチルアミノエチルメタクリレート、

DMBq: メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、

IA: イタコン酸、AA: アクリル酸、AN: アクリロニトリル、

MBA: メチレンビスアクリルアミド、EGDMA: エチレングリコールジメタクリレート

表 2

|                            | 製紙用<br>添加剤 | 抄紙<br>pH | 比破裂<br>強度 | 比圧縮<br>強度 | Z軸強<br>度Kgc |
|----------------------------|------------|----------|-----------|-----------|-------------|
| 応<br>用<br>例<br>1           | A-1        | 4.8      | 2.40      | 16.7      | 2.61        |
|                            |            | 5.5      | 2.39      | 16.5      | 2.55        |
|                            |            | 6.6      | 2.35      | 16.4      | 2.53        |
|                            | A-2        | 4.8      | 2.42      | 16.6      | 2.55        |
|                            |            | 5.5      | 2.38      | 16.7      | 2.60        |
|                            |            | 6.6      | 2.43      | 16.4      | 2.58        |
|                            | A-3        | 4.8      | 2.37      | 16.4      | 2.55        |
|                            |            | 5.5      | 2.32      | 16.6      | 2.48        |
|                            |            | 6.6      | 2.35      | 16.7      | 2.60        |
| 比<br>較<br>応<br>用<br>例<br>1 | a-1        | 4.8      | 2.11      | 15.8      | 2.43        |
|                            |            | 5.5      | 2.25      | 16.0      | 2.45        |
|                            |            | 6.6      | 2.23      | 15.9      | 2.40        |
|                            | a-2        | 4.8      | 1.96      | 15.2      | 2.13        |
|                            |            | 5.5      | 2.22      | 15.7      | 2.33        |
|                            |            | 6.6      | 2.11      | 15.4      | 2.26        |
|                            | ブランク       | 7.1      | 1.61      | 14.7      | 1.42        |

表 3

|                            | 製紙用<br>添加剤 | 抄紙<br>pH | 比破裂<br>強度 | 比圧縮<br>強度 | Z軸強<br>度Kgc |
|----------------------------|------------|----------|-----------|-----------|-------------|
| 応<br>用<br>例<br>2           | B-1        | 4.8      | 2.41      | 16.9      | 2.64        |
|                            |            | 5.5      | 2.43      | 16.5      | 2.67        |
|                            |            | 6.6      | 2.41      | 16.6      | 2.63        |
|                            | B-2        | 4.8      | 2.45      | 16.8      | 2.65        |
|                            |            | 5.5      | 2.46      | 16.8      | 2.67        |
|                            |            | 6.6      | 2.48      | 16.5      | 2.71        |
|                            | B-3        | 4.8      | 2.39      | 16.5      | 2.62        |
|                            |            | 5.5      | 2.41      | 16.6      | 2.65        |
|                            |            | 6.6      | 2.40      | 16.8      | 2.63        |
| 比<br>較<br>応<br>用<br>例<br>2 | b-1        | 4.8      | 2.27      | 16.0      | 2.48        |
|                            |            | 5.5      | 2.37      | 16.1      | 2.51        |
|                            |            | 6.6      | 2.35      | 16.3      | 2.50        |
|                            | ブランク       | 7.1      | 1.61      | 14.7      | 1.42        |

表 4

|                            | 製紙用<br>添加剤 | 抄紙<br>pH | 比破裂<br>強度 | 比圧縮<br>強度 | Z軸強<br>度Kgc |
|----------------------------|------------|----------|-----------|-----------|-------------|
| 応<br>用<br>例<br>3           | C-1        | 4.8      | 2.45      | 16.8      | 2.68        |
|                            |            | 5.5      | 2.48      | 16.4      | 2.65        |
|                            |            | 6.6      | 2.44      | 16.7      | 2.67        |
|                            |            |          |           |           |             |
| 比<br>較<br>応<br>用<br>例<br>3 | c-1        | 4.8      | 2.30      | 16.0      | 2.50        |
|                            |            | 5.5      | 2.35      | 15.9      | 2.55        |
|                            |            | 6.6      | 2.34      | 16.0      | 2.51        |
| 応<br>用<br>例<br>4           | D-1        | 4.8      | 2.42      | 16.7      | 2.70        |
|                            |            | 5.5      | 2.43      | 16.5      | 2.69        |
|                            |            | 6.6      | 2.48      | 16.6      | 2.68        |
| 比<br>較<br>応<br>用<br>例<br>4 | d-1        | 4.8      | 2.23      | 16.0      | 2.50        |
|                            |            | 5.5      | 2.30      | 16.0      | 2.53        |
|                            |            | 6.6      | 2.33      | 16.4      | 2.52        |
|                            | ブランク       | 7.1      | 1.61      | 14.7      | 1.42        |

表 5

|                            | 製紙用<br>添加剤 | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>ppm | 比破裂<br>強度 | 比圧縮<br>強度 | Z軸強<br>度Kgc |
|----------------------------|------------|--|-----------|-----------|-------------|
| 応<br>用<br>例<br>5           | A-1        | 0                                      | 2.34      | 16.3      | 2.49        |
|                            |            | 2000                                   | 2.27      | 16.2      | 2.38        |
|                            |            | 4000                                   | 2.26      | 15.7      | 2.25        |
|                            | A-2        | 0                                      | 2.34      | 16.4      | 2.53        |
|                            |            | 2000                                   | 2.29      | 16.4      | 2.43        |
|                            |            | 4000                                   | 2.26      | 15.4      | 2.28        |
|                            | A-3        | 0                                      | 2.25      | 16.1      | 2.48        |
|                            |            | 2000                                   | 2.24      | 16.2      | 2.38        |
|                            |            | 4000                                   | 2.19      | 15.6      | 2.22        |
| 比<br>較<br>応<br>用<br>例<br>5 | a-1        | 0                                      | 2.16      | 15.8      | 2.33        |
|                            |            | 2000                                   | 2.15      | 15.3      | 2.22        |
|                            |            | 4000                                   | 2.08      | 15.0      | 2.13        |
|                            | a-2        | 0                                      | 2.17      | 15.1      | 2.13        |
|                            |            | 2000                                   | 2.02      | 15.0      | 2.00        |
|                            |            | 4000                                   | 1.67      | 14.7      | 1.53        |
|                            | ブランク       | 0                                      | 1.58      | 14.6      | 1.48        |
|                            |            |  |           |           |             |
|                            |            |  |           |           |             |

表 6

|                            | 製紙用 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |      | 比破裂  | 比圧縮  | Z軸強                  |
|----------------------------|-------------------------------------|------|------|------|----------------------|
|                            | 添加剤                                 | ppm  | 強度   | 強度   | 度 Kg/cm <sup>2</sup> |
| 応<br>用<br>例<br>6           | B - 1                               | 0    | 2.42 | 16.5 | 2.65                 |
|                            |                                     | 2000 | 2.33 | 15.8 | 2.57                 |
|                            |                                     | 4000 | 2.31 | 15.6 | 2.33                 |
|                            | B - 2                               | 0    | 2.50 | 16.5 | 2.64                 |
|                            |                                     | 2000 | 2.43 | 16.0 | 2.47                 |
|                            |                                     | 4000 | 2.28 | 15.9 | 2.31                 |
|                            | B - 3                               | 0    | 2.49 | 16.5 | 2.55                 |
|                            |                                     | 2000 | 2.41 | 16.0 | 2.40                 |
|                            |                                     | 4000 | 2.30 | 16.1 | 2.29                 |
| 比<br>較<br>応<br>用<br>例<br>6 | b - 1                               | 0    | 2.37 | 15.9 | 2.46                 |
|                            |                                     | 2000 | 2.27 | 15.4 | 2.31                 |
|                            |                                     | 4000 | 2.15 | 15.3 | 2.20                 |
|                            | ブランク                                |      | 0    | 1.58 | 14.6                 |

表 7

|                 | 製紙用<br>添加剤 | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>ppm | 比較裂<br>強度 | 比圧縮<br>強度 | Z軸強<br>度Kg/cm |
|-----------------|------------|--|-----------|-----------|---------------|
| 応用<br>例 7       | C - 1      | 0                                      | 2.48      | 16.6      | 2.68          |
|                 |            | 2000                                   | 2.40      | 16.4      | 2.45          |
|                 |            | 4000                                   | 2.34      | 15.7      | 2.37          |
| 比較<br>応用<br>例 7 | c - 1      | 0                                      | 2.40      | 16.2      | 2.45          |
|                 |            | 2000                                   | 2.30      | 15.9      | 2.35          |
|                 |            | 4000                                   | 2.16      | 15.2      | 2.21          |
| 応用<br>例 8       | D - 1      | 0                                      | 2.52      | 16.5      | 2.68          |
|                 |            | 2000                                   | 2.43      | 16.4      | 2.49          |
|                 |            | 4000                                   | 2.33      | 15.6      | 2.38          |
| 比較<br>応用<br>例 8 | d - 1      | 0                                      | 2.43      | 16.2      | 2.47          |
|                 |            | 2000                                   | 2.31      | 16.0      | 2.33          |
|                 |            | 4000                                   | 2.23      | 15.4      | 2.22          |
| ブランク            |            | 0                                      | 1.58      | 14.6      | 1.48          |

## 〔発明の効果〕

本発明による製紙用添加剤は表 2～表 4 に示したごとく、異なる抄紙 pH 条件において、安定かつ、高い紙力強度を与えることができる。

また、表 5～表 7 に示したごとく、無機塩の大量に存在する抄紙系においても、無機塩の少ない系に対して効果の変動が少なく、高い紙力強度を与えることができる。

以上のように本願発明による製造方法を用いた製紙用添加剤は優れた性能を有しているのは明白である。

特許出願人 三井東圧化学株式会社



First Hit**End of Result Set**☐ **Generate Collection** **Print**

L6: Entry 1 of 1

File: DWPI

Jan 16, 1992

DERWENT-ACC-NO: 1992-068184

DERWENT-WEEK: 199209

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Strength-increasing, water-soluble polymer additive prodn. - by polymerising acrylamide and/or methacrylamide and crosslinkable monomers in presence of trace copper ions, used in paper

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI TOATSU CHEM INC (MITK)

PRIORITY-DATA: 1990JP-0108771 (April 26, 1990)

**Search Selected****Search ALL****Clear**

## PATENT-FAMILY:

| PUB-NO                                 | PUB-DATE         | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|--|------------------|----------|-------|----------|
| <input type="checkbox"/> JP 04011095 A | January 16, 1992 |          | 000   |          |

## APPLICATION-DATA:

| PUB-NO       | APPL-DATE      | APPL-NO        | DESCRIPTOR |
|--------------|----------------|----------------|------------|
| JP 04011095A | April 26, 1990 | 1990JP-0108771 |            |

INT-CL (IPC): C08F 220/56; D21H 17/37

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04011095A

## BASIC-ABSTRACT:

Prodn. comprises polymerising 50-99.49 mol.% (A) acrylamide and/or methacrylamide, 0.5-20 mol.% (B) water-soluble cationic monomers and/or their salts, and 0.01-1 mol.% (C) crosslinkable monomers, all based on the total mols of all monomers in the presence of 0.01-3 ppm, based on the total amt. of monomers, of Cu ions.

ADVANTAGE - The paper additive increases paper strength independently of change in pH of pulp slurry.

In an example, acrylamide (67.36g), dimethylaminoethyl methacrylate (7.85g), methylene bisacrylamide (0.154g), and an aq. soln. contg. 1ppm CuSO4 were put in a flask and water was added until the total amt. was 490.0g. The amt. of aq. soln. of CuSO4 was such that the Cu ion content was 0.2 ppm of the total amt. of monomers. After the pH of the mixt. was regulated to 4.5, the temp. inside the flask was heated to 45 deg.C while N2 gas was being blown into the flask. NH4 peroxosulphate (0.22g) and NaHSO3 (0.10g) were put in the flask with stirring, and polymerisation was initiated. Then the temp. was kept at 85 deg.C and water was added 3 hrs. after the initiation of polymerisation to complete the polymerisation yielding a polymer. @ (8pp Dwg.No.0/0

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04011095A  
EQUIVALENT-ABSTRACTS:

DERWENT-CLASS: A14 A97 F09  
CPI-CODES: A04-D04A; A12-W06B; F05-A06C;